

133. Peter Klason: Beiträge zur Konstitution des Fichtenholz-Lignins, XI. Mittel.: Zur Synthese von α -Coniferylaldehyd resp. polymeren Formen desselben.

(Eingegangen am 5. März 1930.)

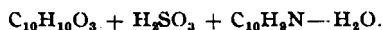
Um den Bau von organischen Verbindungen endgültig festzustellen, fordert die Wissenschaft nicht nur analytische, sondern auch synthetische Tatsachen. Diese Forderung macht man vor allem geltend, wenn es sich um in der lebenden Natur vorkommende Körper handelt. Dies ist um so erklärlicher, weil alle anderen organischen Verbindungen direkt oder indirekt von diesen abstammen.

Wenn es sich nun um das Lignin in den Nadelhölzern handelt, so ist es eine analytische Tatsache, daß der größte Teil davon sich in der Sulfit-Ablauge als Hydrosulfonsäure einer trimeren Form des Coniferylaldehyds findet, $(C_{10}H_{10}O_3)_3$, H_2SO_3 , welche ebenso wie Zimtparaldehyd zur monomeren Form aufgespalten werden kann. Ich habe den Aldehyd daher Coniferylparaaldehyd genannt.

Eine synthetische Darstellung der zugehörigen Hydrosulfonsäure ist von mir¹⁾ ebenfalls ausgeführt, und zwar sowohl vom Vanillin wie vom Coniferylalkohol aus.

Mittlerweile fand Pauly²⁾ bei seiner schönen Synthese des Coniferylaldehyds, daß dieser sich nicht mit schwefliger Säure verbindet oder wenigstens keine Sulfonsäure gibt, die ein unlösliches Naphthylamin-Salz bildet. Er glaubte weiter, gefunden zu haben, daß das von mir synthetisch aus Vanillin dargestellte β -Naphthylamin-Salz der Coniferylaldehyd-hydrosulfonsäure in Wirklichkeit das hydrosulfonsaure Salz eines kondensierten Acetaldehyds sei. Dagegen konnte ich³⁾ zeigen, daß mein Salz 7.1% Methoxyl enthält, wodurch die Unhaltbarkeit seiner Annahme festgestellt wurde.

Es schien mir aber doch wünschenswert, daß diese Synthese wiederholt wurde, wobei das von mir angegebene Verfahren zur Verwendung kam. Die Reinigung des erhaltenen Naphthylamin-Salzes wurde durch eine Mischung von Methylalkohol und Äther bewerkstelligt, bis nur noch sehr wenig gelöst wurde.



Ber. C 62.13, H 4.91, S 8.31, CH_3O 8.05. Gef. C 62.33, H 5.05, S 8.12, CH_3O 7.40.

Wie oben erwähnt, führte Pauly seinen Kondensationsversuch mit dem Aldehyd allein aus, wobei im übrigen die von mir angegebenen Umstände beobachtet wurden. Ich habe diesen Versuch nunmehr nachgearbeitet unter Verwendung von etwa 18 g des Aldehyds, die 4 Tage mit n_{100} -Alkali-Lösung bei 30–32° behandelt wurden. Die Lösung war dann neutral oder reagierte nur sehr schwach sauer auf Lackmus; sie hatte eine intensiv braungelbe Farbe und roch nach Aldehyd; nach der Extraktion mit Benzol war der Geruch zwiebel-artig. Es wurden 5.4 g eines sehr dunkel gefärbten Öls erhalten. Dieses wurde mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure auf 100° erhitzt, wobei es sich löste. Nach dem Einengen wurde mit Naphthylamin-Hydrochlorid ein stark dunkel gefärbter Niederschlag gewonnen, etwa 1 g, mit einem Gehalt von 0.7% CH_3O . Wahrscheinlich enthielt dieser

¹⁾ B. 61, 121 [1928], 62, 637 [1929]. ²⁾ B. 56, 603 [1923]. ³⁾ B. 62, 639 [1929].

Stoff dieselbe Acrolein-Gruppe wie der Coniferylaldehyd. Die geringe Menge Methoxyl oder Äthoxyl rührt vermutlich von der Reduktion dieser Gruppe durch den Jodwasserstoff her. Eine solche Reduktion findet nach Tiemann auch bei dem Coniferylalkohol statt, was ich bestätigen konnte⁴⁾.

Man hat somit mit Sicherheit zwei isomere Coniferylaldehyde, von welchen der eine labil ist und sich mit schwefliger Säure zu einer Hydrosulfonsäure verbindet, welche ein unlösliches Naphthylamin-Salz gibt. Dies ist der von mir zuerst gewonnene Aldehyd, der zweckmäßig α -Coniferylaldehyd genannt wird. Ihm steht der von Pauly dargestellte stabile β -Coniferylaldehyd gegenüber. Die beiden Aldehyde sind vermutlich als *cis*- und *trans*-Form anzusehen. Der α -Coniferylaldehyd resp. dessen polymere Formen sind jedoch leichter zugänglich, wenn man vom Coniferylalkohol bzw. Coniferin ausgeht.

1. Der Coniferylalkohol kann zwar durch Wasserstoffperoxyd unter Mitwirkung von Eisenchlorid oxydiert werden, reine Produkte habe ich aber in dieser Weise nicht erhalten können. Der einzige praktisch brauchbare Weg war die Oxydation mittels Luft bei Gegenwart von Platin als Katalysator. So konnte aus einer Lösung von Coniferylalkohol die trimere Form des α -Coniferylaldehyds in Verbindung mit schwefliger Säure als Naphthylamin-Salz erhalten werden⁵⁾. Es ist dasselbe Salz, das als Hauptprodukt aus der Sulfite-Ablauge gewonnen werden kann. Eine zweite Darstellung wurde in derselben Weise durchgeführt. In dem Naphthylamin-Salz war C:N = 38:1. In der Hauptsache war somit auch hier ein Naphthylamin-Salz des trimeren Coniferylaldehyds entstanden.

2. Der Coniferylalkohol wurde aus 10 g Coniferin nach der Methode von Tiemann dargestellt. Dieser Coniferylalkohol wurde in fester Form längere Zeit aufbewahrt. Wie ich⁶⁾ früher gezeigt habe, ist Coniferylalkohol autoxydabel unter Bildung von Coniferylaldehyd. Mittels β -Naphthylamin-Hydrochlorids wurde aus dem in Methylalkohol gelösten Aldehyd ein Anil dargestellt, in welchem C:N = 28,5:1 war. Der Coniferylaldehyd war somit in der Hauptsache in eine dimere Form übergegangen. Diese dimere Form habe ich⁷⁾ schon früher dargestellt und ihr Mol-Gew. bestimmt: ber. 316, gef. 328.

Der monomere α -Coniferylaldehyd kann daher wahrscheinlich nicht in reinem Zustande dargestellt werden.

Wurde diese dimere Form in der gewöhnlichen Weise in das Naphthylamin-Salz der Hydrosulfonsäure übergeführt, so bestätigte die Analyse die Formel $2 C_{10}H_{10}O_3 + H_2SO_3 + C_{10}H_9N - H_2O$.

Ber. C 63,92, H 5,19, S 5,69. Gef. C 63,45, H 5,25, S 5,56.

3. Coniferin: 1 g wurde in 250 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 5 ccm Eisessig und Platinasbest Luft einige Stunden unter Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet. Hiernach wurde die Lösung mit schwefliger Säure gesättigt und 12 Stdn. im Dampfschrank erhitzt. Nach dem Einengen, bis die schweflige Säure entfernt war, wurde mit Äther extrahiert,

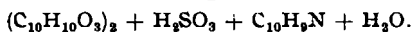
⁴⁾ B. 53, 1873 [1920].

⁶⁾ B. 62, 637 [1929].

⁵⁾ B. 62, 637 [1929].

⁷⁾ B. 56, 300 [1923].

der in kleiner Menge eine Substanz auszog, die mit Naphthylamin-Hydrochlorid reagierte⁶⁾. Hiernach konnte in einer Menge von 25 mg ein Naphthylamin-Salz erhalten werden, welches zeigte, daß auch hier eine dimere Form des Coniferylaldehyds entstanden war. Luft-trocken hatte das Salz die Zusammensetzung:



Ber. C 60.10, H 5.57, S 5.34. Gef. C 60.00, H 5.76, S 5.50.

134. Emil Abderhalden und Alfred Bahn: Nachweis von *d*- α -Amino-valeriansäure (Nor-valin) neben *d*- α -Amino-isovaleriansäure (Valin) unter den Spaltprodukten des Globins auf Grund der verschiedenen Aminierungs-Geschwindigkeiten der dazugehörigen α -Bromverbindungen¹⁾.

[Aus d. Physiolog. Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 1. März 1930.)

Bei der Hydrolyse einer ganzen Reihe von Proteinen konnten bei der Aufarbeitung der nach dem Verfahren von Emil Fischer erhaltenen Ester-Fractionen nach erfolgter Verseifung Krystall-Fractionen abgetrennt werden, deren Analysenwerte auf Amino-valeriansäure hinwiesen, jedoch ließ vor allen Dingen das Drehungsvermögen der gewonnenen Substanzen ein Gemisch von isomeren Verbindungen vermuten. Eine reiche Erfahrung auf dem Gebiete der Aufarbeitung von aus Eiweißkörpern gewonnenen Amino-säure-Gemischen hat gezeigt, daß man in der Beurteilung der Auffindung neuer Eiweiß-Bausteine nicht vorsichtig genug sein kann. Die Amino-säuren neigen zur Bildung von Mischkrystallen. Mehrfach gelang es, durch wiederholte fraktionierte Krystallisation scheinbar als einheitlich erwiesene Krystall-Fractionen schließlich doch noch als ein Gemisch bereits bekannter Amino-säuren zu erkennen. Oft muß eine endgültige Entscheidung, ob ein neues Spaltprodukt aus Eiweiß gewonnen ist, deshalb offen bleiben, weil das isolierte Material nicht zur Darstellung von Derivaten und sonstigen Eingriffen ausreicht und infolgedessen die Identifizierung mit der entsprechenden synthetisch dargestellten Verbindung nicht durchgeführt werden kann.

Wir sahen uns deshalb nach Methoden um, die es ermöglichen, isomere Amino-säuren so scharf zu charakterisieren, daß eine Identifizierung der einen oder anderen Form auch dann möglich ist, wenn nur wenig Substanz zur Verfügung steht. Nun ist bekannt, daß die Aminierungs-Geschwindigkeiten von α -Brom-*n*-valeriansäure und α -Brom-*i*-valeriansäure so weit auseinanderliegen, daß mit Hilfe ihrer Bestimmung erkannt werden kann, welche Halogen-fettsäure vorliegt. In Abbildung 1 ist ohne

⁶⁾ Diese Substanz scheint ausschließlich zu entstehen, wenn Luft längere Zeit durchgeleitet wird; vergl. einen ähnlichen, schon früher ausgeführten Versuch (B. 56, 300 [1923]). Wahrscheinlich hat man hier durch Umlagerung von der α -Form entstandenen β -Coniferylaldehyd vor sich.

¹⁾ Ausgeführt mit Mitteln der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung.